

Translation of Japanese Patent 89-014,948 B

Japanese Patent Office (JP)

Patent Application Public Notice

JAPANESE PATENT (B2) H1-14948

Published 15th March 1989

International Recognition Office Handling

Classification	Code	Number
----------------	------	--------

C 09 D 11/00	101	
--------------	-----	--

PSZ	A-8416-4J	
-----	-----------	--

Number of Inventions: One

Number of Pages in the Japanese Text: Six

Title of the Invention: Ink for ink-jet recording purposes

Application Number: 57-162050

Date of Application: 17th September 1982

Kokai 59-51960, published 26th March 1984

Inventors: T. Toyoda

3-72 Chozakicho, Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, Japan

M. Kunitatsu

20-5 Nishioi, Oi-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa-ken, Japan

T. Arakawa

716 Kunakuracho, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken, Japan

H. Naito

c/o Matsushita Giken K.K., 10-1 Higashimita-3-chome, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

M. Murakami

c/o Matsushita Giken K.K., 10-1 Higashimita-3-chome, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

Applicant: Dainippon Toryo K.K.

1-124 Nishikujo-6-chome, Konohgana-ku, Osaka-shi,  
Osaka-fu, Japan

Applicant: Matsushita Denki Sangyo K.K.

1006 Oazakadoma, Kadoma-shi, Osaka-fu, Japan

Agent: Patent Attorney Minoru Nakamura and three others

Examiner: Tsuneko Nakajima

### Scope of the Invention

1. Ink for ink-jet recording purposes, characterized in that, in an aqueous ink for ink-jet recording purposes wherein water soluble dye, wetting agent and water are the main components there is included at least one type of water soluble quenching material selected from among potassium iodide, potassium bromide, potassium chloride, potassium thiocyanate, cobalt sulfate, copper sulfate, ferrous sulfate, nickel sulfate and nickel oxalate.
2. Ink for ink-jet recording purposes, according to Claim 1, wherein the aforementioned quenching material is included in an amount of from 0.1 to 5% by weight in the ink for ink-jet recording purposes.

### Detailed Description of the Invention

This invention concerns aqueous ink for ink-jet recording purposes.

More precisely, the invention concerns improved aqueous ink for ink-jet recording purposes with which blocking does not occur in the nozzle part of the ink-jet printer and which can be used over a long period of time, and with which recorded material which has good light resistance can be obtained.

The basic principles of printing with the known ink-jet recording systems are, from the viewpoint of the method by which the ink droplets are discharged from the nozzle, of the electrostatic induction type, the intermittent discharge type with pulse pressure, or the continuous discharge type where a continuous pressure of a few atmospheres is applied. Furthermore, from the viewpoint of the way in which the ink

droplets are controlled, there are charge bias types, electric field bias types, and non-charge types (on-demand types), for example.

In practice, recording systems which have various distinguishing features have been presented and executed with various combinations of the aforementioned discharge systems and ink droplet controlling systems. However, the physical properties (viscosity, surface tension etc.) and electrostatic properties, for example, of the ink which are appropriate differ according to the system and the form of the nozzle which is being used in the system. However, with any ink-jet system, the ink must be jetted from a fine nozzle continuously and in a stable manner as uniform ink particles.

Thus, the fundamental problem to be resolved in ink-jet printers is the complete prevention of any blockage of the nozzle part to ensure the production of ink droplets continuously and in a stable manner over a long period of time. Furthermore, the ability to produce ink particles once again in a stable manner after a temporary stoppage is also an important point. In this context, the fine nozzle becomes blocked by the attachment of any solid fraction which is insoluble in the solvent. Furthermore, the direction in which the ink is jetted changes when solid material becomes attached to part of the nozzle.

Hence, not only must the viscosity and surface tension of the ink composition be appropriate to achieve a continuous and stable jet of ink particles, but it is also necessary to remove completely all of the solid fraction

which is insoluble in the solvent from the ink composition. Furthermore, it is necessary in addition to prevent completely the formation with the passage of time of a solid fraction which is insoluble in the solvent.

Thus, by using ordinary water soluble dyes to color a water based ink for ink-jet recording purposes it is possible to eliminate, and prevent the formation of, a solid fraction which is insoluble in the solvent.

However, although the fundamental requirement of the ink-jet system that the formation of the aforementioned solid fraction which is insoluble in the solvent should be prevented is satisfied easily in systems where water soluble dyes are used, this gives rise to a disadvantage in that the light resistance of the recorded material is unsatisfactory.

When described in more practical terms, the recorded printing disappears or becomes difficult to read with the passage of time and, in the case of color images in particular, a change in color of the image often occurs because of the different light resistances of the dyes which have been used for color mixing.

That is to say, the water soluble dyes which have been used in conventional aqueous jet ink compositions have been liable to have inadequate light resistance and lead to nozzle blockage, and they have been limited as a matter of course in terms of the types which could be used from the viewpoint of the conditions required in a jet ink, such as continuous jetting properties, and the type of color and hue required when making a recording.

Thus, one of the inventors has already suggested ink

composition which contain water soluble ultraviolet absorbers for improving the aforementioned weaknesses and limitations (Japanese Patent 56-18151). However, the demand for light resistance in this market continues to become more rigorous.

Furthermore, ink compositions in which soluble ionizable salts are added as conductivity imparting agents to inks for ink-jet recording purposes in which a ketone based organic solvent is the principal solvent and solvent soluble dye and a solvent soluble synthetic resin such as vinyl chloride copolymer or vinyl acetate copolymer, for example, are the main components, are known (Japanese Patent Kokai 52-96106). However, in these ink compositions an organic ketone based solvent of which the hydrogen bonding force is not even moderate is used and so a conductivity imparting agent which is not usually required in a water based ink composition is essential. Furthermore, in the said ink compositions, a light resistance improving effect can be anticipated as a result of the compatibility of the solvent soluble dye with the synthetic resin, but in those cases where the ionizable component in the said composition is an alkali metal or alkaline earth metal salt in particular, there is virtually no compatibility with the synthetic resin and so virtually no improving effect on the light resistance of the dye can be anticipated.

Moreover, the light resistance of coloring materials (ink-jet recording materials in this invention) is known to be intimately affected by various conditions (interactions) such as the base material, the presence of other materials

and the environmental conditions for example. The problem of these light fading systems has still not been researched satisfactorily and so it is difficult to establish a systematic theoretical system. For example, when describing the base material, it is well known that there are specific problems with the interaction with the base materials, and the good light resistance exhibited by acrylic fiber cationic dye colored materials and the poor light resistance of yellow dyed nylon materials are well known. However, there are no findings of this sort in connection with ink-jet recorded materials.

The present invention has been realized by the inventors as a result of various investigations into materials which improve light resistance by being present together with a dye which have been carried out with a view to obtaining jet ink compositions which have superior light resistance.

Hence, the aim of the invention is to provide novel aqueous inks for ink-jet recording purposes with a view to improving the light resistance of the recorded materials and preventing the occurrence of the nozzle blockage which has been unavoidable in the past in ink-jet systems, and extending the range of water soluble dyes which can be used in the aqueous jet ink composition.

These aims have been achieved unexpectedly by means of a specified water soluble quenching material.

That is to say, this invention concerns ink for ink-jet recording purposes, characterized in that, in an aqueous ink for ink-jet recording purposes wherein water soluble



dye, wetting agent and water are the main components there is included at least one type of water soluble quenching material selected from among potassium iodide, potassium bromide, potassium chloride, potassium thiocyanate, cobalt sulfate, copper sulfate, ferrous sulfate, nickel sulfate and nickel oxalate.

In this invention, at least one type of compound selected from among potassium iodide, potassium bromide, potassium chloride, potassium thiocyanate, cobalt sulfate, copper sulfate, ferrous sulfate, nickel sulfate and nickel oxalate is used for the aforementioned quenching material, which is to say for the substance which deactivates the fluorescence of an excited substance by interaction [Kagaku Jitten (Chemical Dictionary) No.4, page 769, published by Kyoritsu Shuppan K.K.]

The use from among these materials of at least one of potassium iodide, potassium bromide, copper sulfate, cobalt sulfate and potassium thiocyanate is desirable.

The said quenching material is preferably included in the ink compositions in which water soluble dye, wetting agent and water are the main components in an amount within the range from 0.1 to 5% by weight.

In those cases where the amount of quenching material used is too small, the improving effect on the light resistance is naturally not obtained. Furthermore, if the amount added is too great then the color rendering properties are adversely affected and there is a tendency for nozzle blockage to occur as a result of precipitation, and so this is similarly undesirable.

On the other hand, all of the water soluble dyes which have good solubility in water can be used for the water soluble dyes which are used in an aqueous ink for ink-jet recording purposes of this invention. However, the effect of the invention is distinguished by having a greater additional effect with dyes which have poor light resistance.

Actual examples of the aforementioned water soluble dyes include C.I. Direct Blue 236, C.I. Direct Blue 203, C.I. Direct Blue 202, C.I. Direct Blue 15, C.I. Acid Blue 7, C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Yellow 1, C.I. Direct Red 227, C.I. Direct Red 225, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 92, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 94, C.I., Acid Red 289 and C.I. Direct Black 51.

Furthermore, wetting agents which are liquids at normal temperature are used in this invention. Actual examples of the said wetting agents which can be used include polyalcohols, such as diethyleneglycol, triethyleneglycol, polyethyleneglycol #300, glycerine and propyleneglycol for example, alkyl ethers and acetic acid esters of polyalcohols, such as ethyleneglycol monomethyl ether, diethyleneglycol monobutyl ether, ethyleneglycol monomethyl ether acetate and tripropyleneglycol methyl ether for example, hydroxyalkylformamides, such as the hydroxyalkylformamides in which the alkyl group has from 1 to 4 carbon atoms for example, and the N-vinyl-2-pyrrolidone oligomers prepared by the method disclosed in the specification of Japanese Patent Kokai 50-102407.

These wetting agents can be used individually or in

the form of mixtures.

The aforementioned ink for ink-jet recording purposes of this invention is formulated, for example, as follows: Water soluble dye 0.1 - 15% by weight, wetting agent 5 - 40% by weight, the aforementioned water soluble quenching material 0.1 - 5% by weight, remainder water.

Moreover, as mentioned above, in view of its actual use in an ink-jet system, an aqueous ink for ink-jet recording purposes of this invention preferably has a viscosity of 1.2 - 30 centipoise and an involatile fraction within the range up to about 50% by weight.

Moreover, the pH of the ink can vary over a wide range, but appropriate adjustment and use are desirable in terms of the pH and the quenching material since precipitation can occur. For example, copper sulfate is preferably used at pH below 4 or with adjustment of the pH to more than 10.5 using ammonia solution.

Solvents which are soluble in water, such as dioxane, acetone, diacetone alcohol, alkyl alcohols which have from 1 to 3 carbon atoms, dimethylformamide, dimethylsulfoxide and N-methyl-2-pyrrolidone for example, can be used individually, or in the form of mixtures of two or more types, as required, in an aqueous ink for ink-jet recording purposes of this invention.

Cationic surfactants, such as the sodium alkyl sulfate esters for example, anionic surfactants, such as the alkylpyridinium sulfates for example, non-ionic surfactants, such as the polyoxyethylene alkyl ethers for example, and amphoteric surfactants, can also be used as surface tension

controlling agents, if required.

Moreover, small amounts of viscosity controlling agents such as hydroxypropylcellulose, carboxymethylcellulose and hydroxyethylcellulose, and fungicides and preservatives, such as sodium dehydroacetate, amine salts of 1,2-benzisothiazoline-3-one and 6-acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxane, can be added as required.

Furthermore, oxygen absorbers, for example, such as sodium sulfite and sodium hydrogen sulfite, can also be used conjointly.

The aqueous inks for ink-jet recording purposes of this present invention obtained in this way satisfy completely the requirements and functions for ink-jet systems such as preventing nozzle blockage. Furthermore, the light resistance of the recorded material is markedly improved. In addition, the selection range is increased in that various types of water soluble dye can be used.

As indicated above, the industrial effect is considerable.

The invention is described in more detail below by means of illustrative examples. However, the invention is not limited by these examples.

#### Examples 1 - 13

The ink raw materials in the proportions indicated in Table 1 were stirred and mixed for 0.5 hours and the respective raw materials were dissolved in the water.

Next, the mixtures were pressure filtered through a 1.2  $\mu$  membrane filter manufactured by the Milipore Co. and aqueous jet ink compositions were obtained. These aqueous

jet ink compositions were then used for continuous recording in an on-demand type ink-jet printer, and the continuous jetting stability was evaluated by means of the recorded state and the print quality of the recorded material after 100 hours.

Furthermore, in connection with light resistance, the recorded material was irradiated for the prescribed time (radiant energy 464 Joules/cm<sup>2</sup>.hr) using a xenon fadometer [manufactured by the Suga Shikenki Co.] and then the extent of fading as a fraction of the initial value of the optical density (100) was compared using a reflection densitometer (RD915, manufactured by the Macbeth Co). The results obtained are shown in Table 1.

#### Comparative Examples 1 - 4

Aqueous jet ink compositions were prepared using the same procedure as in the examples with conventional compositions which were thought to have good light resistance shown in Table 1. The compositions obtained were tested in terms of continuous jetting stability and light resistance in the same way as in the examples.

Table 1

(Units: Parts by weight)

	Examples													Comparative Examples			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
IDR Compositions	C.I. Acid Red 289	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	C.I. Acid Red 94	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	C.I. Acid Blue 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Glycerine	15	17	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	17	15	15
	Water	87	87	87	87	87	87	88	88	88	88	87	87	87	87	88	88
	Potassium iodide	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	1.5	—	—	—	—
	Potassium thiocyanate	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Potassium bromide	1	—	—	—	—	—	5	—	—	—	1	—	—	—	—	—
	Cobalt sulfate	—	1.1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—
	Copper sulfate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Potassium chloride	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	Petrous sulfate	—	—	—	—	—	1	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	Nickel sulfate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Nickel oxalate	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Results	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5- sulfonic acid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
	Light Resistance	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙	x	Δ
	Continuous Jetting Stability	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙

Standards for Assessment:

Light Resistance ⊙: 90% or above, ○: 80 - 89%, Δ: 50 - 70%, x: 40% or below

Continuous Jetting Stability ○: No nozzle blockage

As is clear from the aforementioned results shown in Table 1, the jet ink compositions of this invention had good continuous jetting stability with no loss at all of jetting properties in the ink-jet system, and the light resistance of the recorded material was also very good.

## ⑫ 特 許 公 報 (B2)

平1-14948

⑪ Int. Cl.

C 09 D 11/00

識別記号

1 0 1  
P S Z

庁内整理番号

A-8416-4J

⑭ 公告 平成1年(1989)3月15日

発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 インクジェット記録用インク

⑰ 特 願 昭57-162050

⑱ 公 開 昭59-51960

⑲ 出 願 昭57(1982)9月17日

⑳ 昭59(1984)3月26日

⑳ 発 明 者 豊 田 常 彦 神奈川県横浜市中区千代崎町3-72  
 ㉑ 発 明 者 国 松 正 昭 神奈川県足柄上郡大井町西大井20の5  
 ㉒ 発 明 者 荒 川 利 昭 神奈川県横須賀市舟倉町716  
 ㉓ 発 明 者 内 藤 宏 之 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1 松下技研株式  
 会社内  
 ㉔ 発 明 者 村 上 睦 明 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1 松下技研株式  
 会社内  
 ㉕ 出 願 人 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号  
 ㉖ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ㉗ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名  
 ㉘ 審 査 官 中 島 庸 子

1

2

## ① 特許請求の範囲

1 水性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性インクジェット記録用インクにおいて、さらにヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸ニッケルおよびシウ酸ニッケルから選ばれた少くとも一種の水溶性消光物質を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

2 前記消光物質はインクジェット記録用インク中に0.1～5重量%含有されている特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

## 発明の詳細な説明

本発明は水性のインクジェット記録用インクに関する。

更に詳しくは、ジェットプリンターのノズル部で目詰りを起こすことなく、長時間の使用が可能であり、しかも耐光性良好な記録物を提供することのできる改良された水性インクジェット記録用インクに関する。

ところで、公知のインクジェット記録方式の基本的な印字原理としては、ノズルからのインク液

滴の吐出方法の観点から、静電誘引型、パルス圧による断続吐出型、致気圧の持続圧を加える連続吐出型などの方式がある。またインク液滴の制御の仕方の観点から、荷電偏向型、電界偏向型、無電荷型(オンデマンド型)などがある。

実用上は前記の吐出方式ならびにインク液滴制御方式の各種組合せにより、夫々特長のある記録方式が提示されて、実施されているようである。しかしながらそれらの方式とそれに使うノズルの形状により適切なインクの物性(粘度、表面張力等)や電気的特性等は相異なる。そこで、いずれのインクジェット方式においても、微細なノズルよりインクが均一なインク粒子として、連続的に安定して噴射されなければならない。

15 故に、インクジェットプリンターの基本的な解決すべき課題は、このノズル部の目詰まりを完全に防ぎ、長期間の連続かつ安定なインク粒子の発生を確保することにある。また一時的な休止後に、再び安定なインク粒子の作成が可能であるというこ  
20 とも、重要なポイントの一つである。当然のことながら、微細なノズルはわずかな溶媒不溶固形分の付着によっても目詰りを起す。またノズ



ルの一部に固型物が付着してもインクの噴射方向が変化する。

したがって、連続かつ安定なインク粒子の噴射を行なうためには、インク組成物の粘度や表面張力が適切でなければならないということばかりでなく、インク組成物中の溶媒不溶固形分を完全に除去する事が必要である。また溶媒不溶固形分が、経時的に発生することを完全に防止することも必要である。

ところで、水系のインクジェット記録用インクにおける着色は、普通水溶性染料を使用することにより、溶媒不溶固形分の除去ないしは発生防止を達成することが可能である。

しかし水溶性染料を用いた系においては、前記溶媒不溶固形分の発生等を防止するというインクジェット方式の基本的要求を満たすことは一応容易となるが、その一方記録物の耐光性が不充分であるという欠点が生じてくる。

これを更に具体的に述べると、ある期間経過すると記録文字が消失したり又は判読し難くなったり、特にカラー画像等の場合には混色した染料の耐光性の相異にもとづく画像の変色等がしばしば発生した。

すなわち、従来の水性ジェットインク組成物に使用される水溶性染料は、耐光性が不十分であつたり、ノズル詰りをおこしたり、その他連続噴射性等のジェットインクとして必要な諸条件、及び記録物にした時要求される色の種類、色相等の観点において、その使用出来る種類にはおのずから制限があつたのである。

そこで、本発明者等のうち一人は前記各種欠点や制限条件を改良するため、先に水溶性紫外線吸収剤を含有したインク組成物を提案した。(特公昭56-18151)しかし、この種の市場における耐光性への要求は一段と厳しくなりつつある。

また溶媒として、ケトン系有機溶剤を主とし、溶剤可溶型染料及び塩化ビニル共重合体や酢酸ビニル共重合体等の溶剤可溶型の合成樹脂を主成分とするインクジェット記録用インクに、伝導性付与剤としての可溶性イオン化性塩を添加したインク組成物が知られている。(特開昭52-96106号公報)しかし、このインク組成物においては、水素結合力が中程度以下の有機ケトン系溶媒を使用しているため、水系インク組成物において普通必要

のない伝導性付与剤が必須なのである。また該インク組成物においては、溶剤可溶性染料は合成樹脂との相溶性により耐光性向上の効果が期待されるのであるが、該組成物中のイオン化性成分が特にアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩の場合は、合成樹脂との相溶性がほとんどないため、染料の耐光性向上効果は殆んど期待できない。

加えて、一般に染色物(本発明においてはインクジェット記録物)の耐光性は、基質、共存物質、環境条件等の諸条件が相互に密接に影響する(相互作用)ことが知られている。これら光退色系の諸問題については研究成果がまだ十分に出そろっていないので統一的な理論体系を組立てることはまだ困難である。たとえば基質について述べると、基質との相互作用において特異な問題としてよく知られているものに、アクリル繊維のカチオン染料染色物の示す高い耐光性、黄色系連染染料のナイロン染色物における低い耐光性などが知られている。しかし、インクジェット記録物に関し、この種の知見はない。

本発明者等はそこで耐光性において優れたジェットインク組成物を得るため、染料と共存することにより耐光性を向上させる物質につき種々検討の結果本発明に到達したのである。

したがって本発明の目的は、記録物の耐光性を尚一層向上させるとともに、インクジェット方式において従来その発生がさけられなかつたノズルの目詰りがなく、しかも水性ジェットインク組成物に使用される水溶性染料の種類を拡大することを目的とした、新規な水性インクジェット記録用インクを提供するものである。

かかる目的は、思いがけなくも特定の水性消光物質により解決されたのである。

すなわち、本発明は、水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性インクジェット記録用インクにおいて、さらにヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸ニッケルおよびシウ酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種の水溶性消光物質を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクに関する。

本発明において、前記の消光物質、即ち励起された物質のケイ光を相互作用により失活させる物質(共立出版株式会社発行、化学大辞典No 4、第

769頁)としては、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸ニッケルおよびシユウ酸ニッケルから選ばれた少くとも一種の化合物を使用する。

これらのうち特に好ましくは、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、硫酸銅、硫酸コバルト、チオシアン酸カリウムのうち少くとも一種の使用が好ましい。

該消光物質は、水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とするインク組成物中に、好ましくは0.1～5重量%の範囲で含有せしめる。

消光物質の使用量が少な過ぎる場合は、当然のことながら耐光性向上効果が得られない。また逆に多過ぎても染色性の低下と、析出物によるノズルの目詰りを生ずる傾向があるので同様に好ましくない。

一方、本発明の水性インクジェット記録用インクに使用する水溶性染料としては、水に対する溶解性の良好なものがすべて用いられる。ただし、本発明の効果は耐光性の弱い染料において、より強い添加効果があらわれるという特長がある。

前記水溶性染料を具体的に挙げると、例えば

C.I. Direct Blue 236, C.I. Direct Blue 203, C.I. Direct Blue 202, C.I. Direct Blue 15, C.I. Acid Blue 7, C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Yellow 1, C.I. Direct Red 227, C.I. Direct Red 225, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 92, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 94, C.I. Acid Red 289, C.I. Direct Black 51, 等が挙げられる。

また、本発明に於ては常温で液状の湿潤剤が使用される。該湿潤剤を具体的に示すと、多価アルコール類例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール #300、グリセリン、プロピレングリコール等、多価アルコールのアルキルエーテル類及びその酢酸エステル類例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、モノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等；ヒドロキシアルキルホルムアミド類、例えば、アルキル基の炭素原子が1から4までの範囲のヒドロキシアルキルホルムアミド類；

又は特開昭50-102407号明細書に記載の方法等によつて合成されたN-ビニル-2-ピロリドンオリゴマー等が用いられる。

これらの湿潤剤は単独で又は混合して使用することが可能である。

前記本発明のインクジェット記録用インクは、例えば次のような配合にする。水溶性染料0.1～15重量%、湿潤剤5～40重量%、前記水溶性消光物質0.1～5重量%、残り水。

なお上述の如き本発明の水性インクジェット記録用インクは、インクジェット方式に使用される実用上の観点から、粘度1.2～30センチポイズ、不揮発分約50重量%以下の範囲にあることが好ましい。

更に、インクのpH等は巾広く変化可能であるが消光物質の種類とpHによつては、沈澱を生じることもある故、適宜調整して用いることが好ましい。例えば硫酸銅はpH 4以下程度もしくはアンモニア溶液でpH 10.5以上に調整して使用することが好ましい。

本発明の水性インクジェット記録用インクには、更に必要に応じて、水に可溶な溶剤、例えば、ジオキサン、アセトン、ジアセトンアルコール、炭素数1～3のアルキルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキサイド、N-メチル-2-ピロリドン等の1種もしくは2種以上を使用してもよい。

必要があれば、さらに表面張力調整剤として、カチオン性界面活性剤、例えばアルキル硫酸エステルナトリウム等；アニオン性界面活性剤、例えばアルキルピリジウム硫酸塩等；非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等；あるいは両イオン性活性剤を使用してもよい。

更に、必要に応じて、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等の粘度調整剤；デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのアミン塩、6-アセトキシ-2, 4-ジメチル-m-ジオキサン等の防カビ剤や防腐剤等を少量添加することもできる。

又、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の酸素吸収剤等も併用することができる。

7.

8

かくして得られた本発明の水性インクジェット記録用インクは、ノズルの目詰り防止等インクジェット方式における要求、性能を完全に満足する。しかも、記録物の耐光性を著しく向上せしめる。加えて各種の水溶性染料を用いることができるというような、所謂選択範囲の拡大が可能である。

以上によりその工業的効果は、はかり知れないものがある。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、これらの具体例に限定する意図はない。

#### 実施例 1～13

第1表に示したような各種割合において、インク原料を0.5時間以上攪拌混合し、夫々の原料を水に溶解させた。

ついで1.2 $\mu$ のミリポア製メンブランフィルターで加圧濾過し、水性ジェットインク組成物を得

た。これらの水性ジェットインク組成物は、ついでオンデマンド方式インクジェットプリンターで連続記録させ、100時間後における記録状態、記録物の印字品位により、その連続噴射安定性を判定した。

また耐光性については、キセノンフエードメーター〔スガ試験機製〕により記録物を所定時間照射（照射エネルギー464ジュール/cm<sup>2</sup>・hr）した後、反射濃度計（マスベス社製RD915）を使用して、初期値（100）に対する光学濃度の比率で退色の程度を比較した。得られた結果を第1表に示す。

#### 比較例 1～4

第1表に示す従来もつとも耐光性のよいと思われる組成物を前記実施例と同様の方法により水性ジェットインク組成物を調整した。得られた組成物について、実施例と同様な方法により、連続噴射安定性及び耐光性を試験した。

第 1 表

(配合：重塩部)

イ ン 組 成	実 施 例													比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
C.I. Acid Red 289	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
C.I. Acid Red 94	1.5	0.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	—	—	1.5	1.5	1.5	0.3	—	—
C.I. Acid Blue 9	—	—	—	—	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	—	—	1.5	1.5
グリセリン	15	17	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	17	15	15
水	87	87	87	87	87	87	87	88	88	88	88	87	87	87	87	88	88
ヨウ化カリウム	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	2.5	1.5	—	—	—	—
チオシアン酸カリウム	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
臭化カリウム	1	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
硫酸コバルト	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫酸銅	—	1.1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—
塩化カリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
硫酸第一鉄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
硫酸ニツケル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シュウ酸ニツケル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-ヒドロキシ-4-メ トキシベンゾフェノ ン-5-スルホン酸	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
結果	耐光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	△	○	×	△
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	◎	◎	×	△	—	—
	連続噴射安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

判定基準：

耐光性 ◎：90%以上、○：80～89% △：50～70%、×：40%以下

連続噴射安定性 ○：ノズル詰りなし

11

前記第1表に結果より明らかな如く、本発明の  
ジェットインク組成物は、インクジェット方式に  
おける噴射特性を全く損うことなく良好な連続噴

12

射安定性を有し、しかも記録物の耐光性も著しく  
優れている。